© Е.С. Дремичева, Э.Р. Зверева

К ЗАЩИТЕ

УДК 620.19

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЯНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Е.С. Дремичева, Э.Р. Зверева

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия
lenysha@mail.ru

Резюме: *В работе проведены исследования процессов коррозии при контакте углеродистой стали с агрессивной средой. В качестве агрессивной среды рассмотрены водонефтяные эмульсии с различной концентрацией нефти. Выявлены зависимости скорости коррозии от концентрации нефти в эмульсии.*

Ключевые слова: *коррозионные повреждения, скорость коррозии, гравиметрический метод, водонефтяные эмульсии.*

Благодарности: *Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 16-08-00731-а «Улучшение эксплуатационных и экологических характеристик жидких органических котельных топлив добавками, включающими углеродные нанотрубки».*

DOI: *10.30724/1998-9903-2018-20- 1-2 -138-143*

STUDY CORROSION PROCESSES OF OIL EQUIPMENT

E.S. Dremicheva, E.R. Zvereva

Kazan state power engineering university, Kazan, Russia
lenysha@mail.ru

Abstract: *The work carried out studies of corrosion processes when in contact with carbon steel aggressive media. As an aggressive environment are considered water-oil emulsions with different concentrations of oil, we revealed the corrosion rates of oil's dependency concentration.*

Keywords: *corrosion damage, corrosion rate, a gravimetric method, water-oil emulsions.*

Acknowledgments: *The work is done in the framework of the project RFBR № 16-08-00731-a "Improving operational and environmental performance of organic liquid boiler fuels additives, including carbon nanotubes".*

Ощутимый вред экосистемам наносят аварийные разливы нефтепродуктов. Их возникновение возможно на объектах как нефтедобывающей, так и нефтеперерабатывающей промышленности, а также при транспорте данных продуктов. Особенность нефтепродуктов, как примесей природных вод, заключается в том, что их количество трудно прогнозировать, т.к. помимо запланированного сброса промышленных сточных вод существуют аварийные разливы [1].

Основные источники загрязнений природных вод нефтью и нефтепродуктами – нефтедобывающие предприятия, системы перекачки и транспортировки, нефтяные терминалы и нефтебазы, хранилища нефтепродуктов и др. Проведенный анализ причин аварий при транспорте нефти показал, что свыше 70% отказов оборудования происходят по причине коррозионных повреждений.

Природный газ и нефть не вызывают коррозии, но являются носителями коррозийных агентов (вода и кислород), а также различных примесей (сернистых и кислородосодержащих соединений). Степень агрессивности сернистых соединений зависит от их химического строения. Наиболее активными являются элементарная сера, сероводород, меркаптаны, которые не только усиливают коррозийную активность нефти и природного газа, но и вызывают «охрупчивание» стали, снижают ее технические характеристики (вязкость, пластичность). Поэтому срок службы нефтяного и газового оборудования в значительной мере определяется эффективностью его антикоррозийной защиты [2].

Как правило, изготовители металлических изделий и конструкций или совсем не наносят антикоррозионное покрытие, или оно настолько слабо, что не выдерживает длительной эксплуатации. Особенно остро отсутствие качественной защиты от коррозии ощущается там, где изделия эксплуатируются в агрессивной среде, к которой относят нефть и нефтепродукты. Коррозионные процессы, протекающие в условиях эксплуатации нефтяного оборудования, зависят от многих переменных: состава и температуры среды, состава и структуры металла, его предыстории, наличия гальванических контактов, механических напряжений, трещин и т.д. [3].

Анализ факторов, влияющих на внутреннюю коррозию нефтепроводов, показал, что локальные коррозионные разрушения нижней части труб и аварийные разливы начинают проявляться, когда обводненность нефти возрастает до 50%, нефтяные эмульсии становятся неустойчивыми и из них начинает выделяться вода в виде отдельных капель [4].

Для водных и водонефтяных сред агрессивность воздействия зависит от наличия и концентрации агрессивных компонентов, скорости движения, температуры, минерализации и pH водной фазы, содержания коррозионноопасных микроорганизмов, взвешенных частиц, структуры потока эмульсии и условий ее расслоения и выпадения воды и осадков.

Известно [5], что в таких средах коррозия стали протекает по электрохимическому механизму, при котором на поверхности металла образуются замкнутые анодные и катодные участки. Процесс растворения металла на анодных участках заключается в переходе положительно заряженных ионов Me^{n+} в объем электролита, перетекании освободившихся электронов по металлу от анодных участков к катодным, где они потребляются ионами или молекулами из раствора, например O_2, H^+. Так как эти участки пространственно разделены и локализуются на различных участках металла, то процесс коррозии сильно зависит от ее гетерогенности, вызываемой электрохимической неоднородностью (примесями, структурными составляющими сплава, дефектами кристаллического строения, поверхностными пленками и продуктами коррозии, внутренними напряжениями), а также неоднородностью жидкой фазы (по содержанию ионов металла и водорода, растворенного кислорода и различием физических условий).

Эффективным способом оценки коррозионного состояния оборудования является коррозионный мониторинг – система наблюдений и прогнозирования коррозионного состояния объекта с целью получения своевременной информации о возможных коррозионных отказах, а также для обоснования методов защиты металлов от коррозии.

В связи с этим целью работы является исследование процессов коррозии и выявление зависимости скорости коррозии от концентраций нефти и нефтепродуктов и температуры среды.

Оценка скорости коррозии определялась гравиметрическим методом. Гравиметрический метод – наиболее часто применяемая техника мониторинга. Образцы-

свидетели относительно дешевы, очень полезны в режиме штатного ингибирования, а также в тех местах, где применение электрических приборов по каким-то причинам невозможно. Средняя скорость коррозии рассчитывается по убыли массы образца в зависимости от времени.

Испытания образцов-свидетелей применяют на всех стадиях коррозионного контроля, по ним можно судить о скорости процесса, характере коррозии и т.д. Недостатком этого метода при определении скорости коррозии является то, что он дает усредненные значения и не позволяет регистрировать кратковременные изменения [6].

Расчет скорости коррозии проводился по РД–39–3–669–81 (ОСТ 39-3-603-81) [7].

Коррозионная активность системы «нефть – вода» определяется не только содержанием агрессивных компонентов, но и агрегативной устойчивостью водонефтяных эмульсий, т.е. способностью разделяться на фазы [5]. Поэтому в качестве агрессивной среды были рассмотрены нефть Бавлинского месторождения (РТ) с водой в различных соотношениях. Данное месторождение вступило в поздний период разработки, характеризующийся низкими дебитами и высокой обводненностью нефти. В качестве образцов-свидетелей использованы пластины из обычной углеродистой стали Ст. 3 [8].

Для получения водонефтяной эмульсии с различными соотношениями нефти и воды: 1:9, 9:1, 1:1, 3:7, 6:4 и 7:3 была взята дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72). На скорость коррозии будет оказывать влияние содержание в воде растворенных кислорода и углекислоты, которое невозможно исключить, и количество которых зависит от условий эксперимента: температура 298 К и атмосферное давление 101,3 кПа.

Наличие в воде растворенного кислорода является одной из причин коррозионной агрессивности воды по отношению к металлам. Известно, что в пластовых водах нефтяных месторождений отсутствует, но в пресных водах, используемых в технологических процессах добычи, подготовки нефти и поддержания пластового давления, содержание кислорода достигает полного насыщения, соответствующего температуре воды.

Углекислота в зависимости от pH может присутствовать в воде в связанном и свободном виде. Разница между свободной и растворенной углекислотой называется агрессивной, катализирующей ход электрохимической коррозии металлов. Известно, что углекислотная коррозия при равных значениях pH протекает с большей скоростью, чем в растворах сильных кислот [9].

Результаты экспериментального исследования изменения скорости коррозии при различном соотношении нефти и воды в водонефтяной эмульсии от времени показаны на рис. 1.

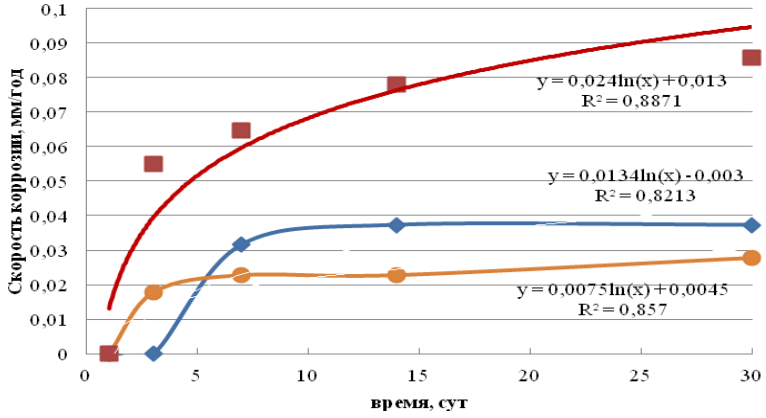

Рис. 1. Изменение скорости коррозии от времени при температуре 298 К и соотношении нефти и воды: ■ – 1:9; ● – 9:1; ♦ – 1:1

Также была проведена оценка скорости коррозии при соотношении нефти и воды 3:7, 6:4, 7:3. Данные результаты также хорошо коррелируются с представленными выше.

Агрессивность водонефтяной смеси в соотношении 1:9 является высокой, вода играет роль высокоминерализованного полиэлектролита, коррозионная активность нефти при увеличении обводненности резко увеличивается более, чем в два раза.

Известно, что растворимость агрессивных компонентов в нефти и воде зависит от их исходного содержания, термобарических изменений в процессе эксплуатации (температуры, давления), минерализации водной фазы. Поэтому для соотношения водонефтяной смеси 1:9 была проведена оценка скорости коррозии при различных температурах (рис. 2).

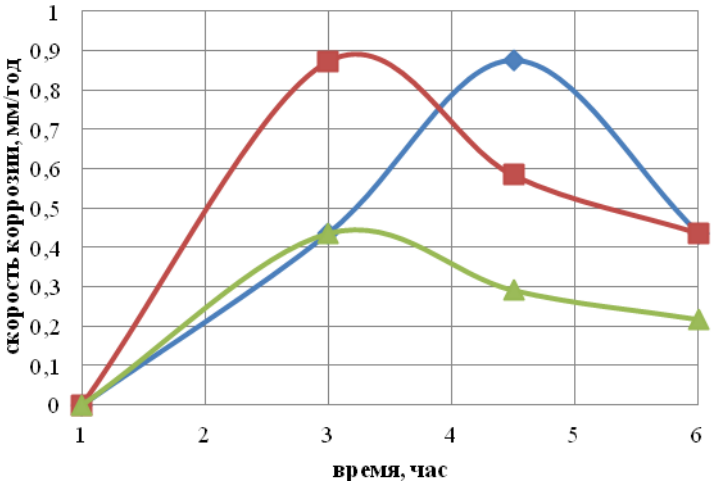

Рис. 2. Изменение скорости коррозии во времени при соотношении нефти и воды 1:9 при различных температурах: ♦ – 323 К, ■ – 348 К, ▲ – 363 К

Как видно из результатов исследования, при электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией повышение температуры снижает перенапряжение ионизации кислорода и ускоряет диффузию кислорода к поверхности корродирующего металла, но уменьшает растворимость кислорода. Судя по характеру кривых, кислород может выделяться из раствора с повышением температуры. Первоначально, при повышении температуры скорость коррозии увеличивается, а в дальнейшем, в связи со снижением концентрации кислорода в воде, падает [3].

Данные экспериментальные исследования влияния различных факторов на скорость коррозии стали, оценки коррозионной агрессивности среды в дальнейшем послужат обоснованием необходимости применения конкретно подобранного типа ингибитора для определенного технологического процесса, изучения механизма воздействия ингибиторов на коррозионные процессы. В последние годы наметилась тенденция более глубокого исследования путей синтеза ингибиторов, присадок, более подробного изучения механизма образования защитных покрытий с привлечением современных методов [10–11].

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования зависимости коррозионных потерь технологического оборудования от температуры и концентрации нефти в системе «нефть–вода» показали необходимость постоянной защиты нефтепровода ингибиторами коррозии.

© Е.С. Дремичева, Э.Р. Зверева

Литература

1. Wang B., Liang W., Guo Z., Liu W. Biomimetic super-lyophobic and super-lyophilic materials applied for oil/water separation: a new strategy beyond nature. DOI: 10.1039/c4cs00220b // Chemical Society Reviews. 2015. No. 44. - Issue 1. P. 336–361.

2. Китонов Г.А., Баранов А.Н. Защита нефтяного оборудования от коррозии // Новая наука: От идеи к результату. 2016. № 5–2 (84). С. 168–171.

3. Кац Н.Г., Стариков В.П., Парфенова С.Н. Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии: уч. пос. М.: Машиностроение, 2011.

4. Кац Н.Г., Васильев С.В., Парфенова С.Н., Живаева В.В., Доровских И.В. Контролирующий фактор коррозионного процесса и коэффициент полезного действия протекторных сплавов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2013. № 4. С. 38–41.

5. Низамов К.Р. Повышение эксплуатации надежности нефтепромысловых трубопроводов: дис. ... д-ра техн. наук: 25.00.17. Уфа, 2001. 299 с.

6. Ефременко А.П., Спащенко А.Ю., Садретдинов И.Ф., Александрова К.В. Исследование влияния характеристик образцов-свидетелей на эффективность коррозионного мониторинга // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. 2014. № 3. С. 134–151.

7. Руководящий документ «Методика оценки агрессивности нефтепромысловых сред и защитного действия ингибиторов коррозии при транспорте обводненной нефти» РД 39-3-669-81 // ВНИИСПТнефть, 1982.

8. Межгосударственный стандарт «Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки (с Изменением №1)» от 01.07.2008 ГОСТ 380-2005 // Стандартинформ, 2009.

9. Низамов К.Р., Мусин Р.Р. Углекислотная коррозия оборудования и трубопроводов при добыче нефти на месторождениях Западной Сибири // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2014. № 3 (97). С. 96–102.

10. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В., Мингалеева Г.Р., Ахметвалиева Г.Р., Салихзянова Д.Р., Хатмуллина З.Ф. Влияние присадок на основе углеродных нанотрубок на реологические характеристики жидкого котельного топлива // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 5 (597). С. 15–19.

11. Зверева Э.Р., Дмитриев А.В., Шагеев М.Ф., Ахметавалиева Г.Р. Результаты промышленных испытаний карбонатной присадки к мазуту // Теплоэнергетика. 2017. № 8. С. 50–56.

Авторы публикации

Дремичева Елена Сергеевна – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология воды и топлива» (ТВТ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). E-mail: lenysha@mail.ru.

Зверева Эльвира Рафиковна – д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры «Технология воды и топлива» (ТВТ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

References

1. Wang B., Liang W., Guo Z., Liu W. Biomimetic super-lyophobic and super-lyophilic materials applied for oil/water separation: a new strategy beyond nature. DOI: 10.1039/c4cs00220b // Chemical Society Reviews. 2015. No. 44. Issue 1. P. 336–361.

2. Kitonov G.A., Baranov A.N. Protection of oil equipment against corrosion // New science: From idea to result. 2016. No. 5–2 (84). P. 168–171.

3. Katz N.G., Starikov V.P., Parfenova S.N. Chemical resistance of materials and protection of oil and gas processing equipment against corrosion: a textbook. M.: Mechanical Engineering, 2011.

4. Katz N.G., Vasiliev S.V., Parfenova S.N., Zhivaeva V.V., Dorovsky I.V. The controlling factor of the corrosion process and the efficiency of the protective alloys // Protecting the environment in the oil and gas complex. 2013. No. 4. P. 38–41.

5. Nizamov K.R. Improving the reliability of oilfield pipelines: dis. ... Dr. Tech. Sciences: 25.00.17. Ufa, 2001. 299 p.

6. Efremenko A.P., Spaschenko A.Yu., Sadretdinov I.F., Aleksandrova K.V. Investigation of the influence of the characteristics of specimen-witnesses on the effectiveness of corrosion monitoring // Electronic scientific journal Oil and gas. 2014. No. 3. P. 134–151.

7. Guidance document «The methodology for assessing the aggressiveness of oilfield environments and the protective effect of corrosion inhibitors in the transport of water-cut oil» No. RD 39-3-669-81 // VNIISPTneft. 1982.

8. Interstate standard «Carbon steel of ordinary quality. Marks (with Change №1)» from 01/07/2008 GOST 380-2005 // Standartinform. 2009.

9. Nizamov K.R., Musin R.R. Carbon-acid corrosion of equipment and pipelines in oil production at the fields of Western Siberia // Problems of collecting, preparing and transporting oil and oil products. 2014. No. 3 (97). P. 96–102.

10. Zvereva E.R., Zueva O.S., Khabibullina R.V., Mingaleeva G.R., Akhmetvalieva G.R., Salikhzyanova D.R., Khatmullina Z.F. Influence of Additives Based on Carbon Nanotubes on the Rheological Characteristics of Liquid Boiler Fuel // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2016. No. 5 (597). P. 15–19.

11. Zvereva E.R. Dmitriev AV, Shageev M.F., Akhmetvalieva G.R. Results of industrial tests of a carbonate additive to fuel oil // Teploenergetika. 2017. No. 8. P. 50–56.

Authors of the publication

Elena S. Dremicheva – Cand. sci. (techn.), docent, Department «Technology of water and fuel», Kazan State Power Engineering University.

Elvira R. Zvereva – Dr. sci. (techn.), professor, Department «Technology of water and fuel», Kazan State Power Engineering University.

Поступила в редакцию ***24 октября 2017 г.***